

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-306305

(43)Date of publication of application : 28.10.2003

(51)Int.Cl.

C01B 3/38

C01B 3/32

// H01M 8/06

(21)Application number : 2002-106622

(71)Applicant : NIPPON OIL CORP

(22)Date of filing : 09.04.2002

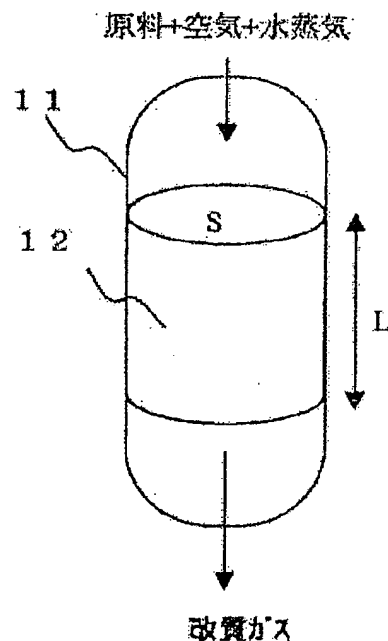
(72)Inventor : ANZAI IWAU

## (54) AUTOTHERMAL REFORMING METHOD AND ITS APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To smooth the temperature distribution in a catalyst bed by controlling the temperature rise at the catalyst bed inlet side and the temperature fall at the outlet side in an autothermal reforming method (ATR).

SOLUTION: When the cross section area and length of the catalyst bed in which a reforming material, an oxygen containing gas and steam are fed are denoted respectively as S (cm<sup>2</sup>) and L (cm) in the ATR method to produce a hydrogen-containing reformed gas,  $L/S=2-30$  (cm<sup>-1</sup>) at  $0.25 < C/H \leq 0.40$ ,  $L/S=1-20$  (cm<sup>-1</sup>) at  $0.40 < C/H \leq 0.42$ ,  $L/S=0.5-15$  (cm<sup>-1</sup>) at  $0.42 < C/H \leq 0.47$  and  $L/S=0.5-10$  (cm<sup>-1</sup>) at  $0.47 < C/H \leq 0.58$ . C/H exhibits the atom ratio of carbon to hydrogen in the reforming material. L/S is optimized and variable in the ATR apparatus.



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1]In an autothermal reforming method of manufacturing oxidation reaction and reformed gas which carries out a steam reforming reaction and contains hydrogen by a catalyst bed for a reforming raw material, oxygen containing gas, and a steam, When a cross-section area and length of a catalyst bed to which a reforming raw material, oxygen containing gas, and a steam are supplied are set to  $S$  ( $\text{cm}^2$ ) and  $L$  (cm), respectively and an atomic ratio of carbon of this reforming raw material and hydrogen is made into  $C/H$ ,  $C/H$  exceeds 0.25 and to a case of 0.40 or less last shipment= $2-30$  ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $C/H$  exceeds 0.40 and to a case of 0.42 or less last shipment= $1-20$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), An autothermal reforming method by which  $C/H$ 's exceeding 0.42, and last shipment= $0.5-15$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) and  $C/H$  exceeding 0.47 to a case of 0.47 or less, and being referred to as last shipment= $0.5-10$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) at a case of 0.58 or less.

[Claim 2]In an autothermal reforming method of manufacturing oxidation reaction and reformed gas which carries out a steam reforming reaction and contains hydrogen by a catalyst bed for a reforming raw material, oxygen containing gas, and a steam, When a cross-section area and length of a catalyst bed to which a reforming raw material, oxygen containing gas, and a steam are supplied are set to  $S$  ( $\text{cm}^2$ ) and  $L$  (cm), respectively, When [ at least / a kind of ] this reforming raw material is chosen from methanol, ethanol, and wood ether, Are referred to as last shipment= $0.5-10$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), and when this reforming raw material is town gas, Are referred to as last shipment= $2-30$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), and when this reforming raw material is LPG, An autothermal reforming method which sets to last shipment= $1-20$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), sets to last shipment= $0.5-15$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) when this reforming raw material is gasoline, and is characterized by being referred to as last shipment= $0.5-10$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) when this reforming raw material is kerosene.

[Claim 3]In an autothermal reforming device provided with a catalyst bed for obtaining oxidation reaction and reformed gas which carries out a steam reforming reaction and contains hydrogen for a reforming raw material, oxygen containing gas, and a steam, An autothermal reforming device a reforming raw material's being gasoline, and being last shipment= $0.5-15$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) when a cross-section area and length of a catalyst bed to which this reforming raw material, oxygen containing gas, and a steam are supplied are set to  $S$  ( $\text{cm}^2$ ) and  $L$  (cm), respectively.

[Claim 4]In an autothermal reforming device provided with a catalyst bed for obtaining oxidation reaction and reformed gas which carries out a steam reforming reaction and contains hydrogen for a reforming raw material, oxygen containing gas, and a steam, An autothermal reforming device a reforming raw material's being kerosene, and being last shipment= $0.5-10$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) when a cross-section area and length of a catalyst bed to which this reforming raw material, oxygen containing gas, and a steam are supplied are set to  $S$  ( $\text{cm}^2$ ) and  $L$  (cm), respectively.

[Claim 5]In an autothermal reforming device provided with a catalyst bed for obtaining oxidation reaction and reformed gas which carries out a steam reforming reaction and contains hydrogen for a reforming raw material, oxygen containing gas, and a steam, An autothermal reforming device having in parallel two or more coils provided with a catalyst bed, respectively, and having a gas cutoff means which can intercept supply of a reforming raw material to each coil, oxygen containing gas, and a steam.

[Claim 6]In an autothermal reforming device provided with a catalyst bed for obtaining oxidation reaction and reformed gas which carries out a steam reforming reaction and contains hydrogen for a reforming raw material, oxygen containing gas, and a steam, An autothermal reforming device having a honeycomb type catalyst and having a gas cutoff means which can intercept supply of a reforming raw material to each channel of this honeycomb type catalyst, oxygen containing gas, and a steam.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the autothermal reforming reformer which changes hydrocarbon into the mixed gas which contains carbon monoxide and hydrogen by an autothermal reforming reaction.

[0002]

[Description of the Prior Art]As art which reforms reforming raw materials, such as hydrocarbon, and is converted into synthesis gas or hydrogen, variegated methods, such as steam reforming (SR), autothermal reforming (ATR), and partial oxidation (POX), are developed.

[0003]Among these, although much art is already put in practical use, since SR is a reaction accompanied by a comparatively big endothermic, it is inferior in respect of the load of distribution systems of heat, such as a heat exchanger, being large, and starting taking time etc.

[0004]On the other hand, although warm-up time is dramatically short to SR and reverse, since generation of heat of POX accompanying oxidation is large, the control is difficult for it, and it has SUBJECT, such as generation control of soot.

[0005]ATR to these Reforming raw materials, such as hydrocarbon, and oxygen containing gas, such as air, supplying a steam to the reformer provided with the catalyst bed, and oxidizing in some raw materials, it is the art of balancing reaction fever by advancing SR with the heat generated at this time, and since rise time is also short and comparatively easy to control, it is especially observed as a hydrogen production method for fuel cells in recent years.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Compared with a reforming reaction, reaction velocity of oxidation reaction is quick. For this reason, in ATR, near [, such as near the entrance of a reformer, ] the portion where oxygen containing gas is supplied to a catalyst bed become an elevated temperature, and what is called a hot spot occurs. According to this elevated temperature, degradation of a catalyst will need to become quick, or in order to bear an elevated temperature, it will be necessary to use expensive material for a coil. Since it becomes have ended substantially and dominant in the reformer outlet side of a catalyst bed SR reacting oxidation reaction on the other hand, Temperature falls, the raw material slip discharged while the raw material has been unreacted occurs, a by-product discharges, or the comparatively low (methane concentration is comparatively high) reformed gas of chemical equilibrium waterworks matter concentration generates.

[0007]The purpose of this invention is to control the rise in heat in the oxygen containing gas supply side of a catalyst bed, and the temperature fall in an outlet side, and to make temperature distribution in a catalyst bed loose in ATR. By this, catalyst de-activation is suppressed and generating of a raw material slip and discharge of a by-product are suppressed, and while making it possible to use a comparatively cheap material for a coil, it makes it possible to obtain reformed gas with high hydrogen concentration.

[0008]

[Means for Solving the Problem]In an autothermal reforming method of manufacturing oxidation reaction and reformed gas which carries out a steam reforming reaction and contains hydrogen by a catalyst bed for a reforming raw material, oxygen containing gas, and a steam by this invention, When a cross-section area and length of a catalyst bed to which a reforming raw material, oxygen containing gas, and a steam are supplied are set to S (cm<sup>2</sup>) and L (cm), respectively and an atomic ratio of carbon of this reforming raw material and hydrogen is made into C/H, C/H exceeds 0.25 and to a case of 0.40 or less last shipment=2-30 (cm<sup>-1</sup>), C/H exceeds 0.40 and to a case of 0.42 or less last shipment=1-20 (cm<sup>-1</sup>), An autothermal reforming method by which C/H's exceeding 0.42, and last shipment=0.5-15 (cm<sup>-1</sup>) and C/H exceeding 0.47 to a case of 0.47 or less, and being referred to as last shipment=0.5 - 10 (cm<sup>-1</sup>) at a case of 0.58 or less is provided.

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go.jp%2...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go.jp%2...) 2010/04/23

[0009]In an autothermal reforming method of manufacturing oxidation reaction and reformed gas which carries out a steam reforming reaction and contains hydrogen by a catalyst bed for a reforming raw material, oxygen containing gas, and a steam by this invention, When a cross-section area and length of a catalyst bed to which a reforming raw material, oxygen containing gas, and a steam are supplied are set to  $S$  ( $\text{cm}^2$ ) and  $L$  (cm), respectively, When [ at least / a kind of ] this reforming raw material is chosen from methanol, ethanol, and wood ether, Are referred to as last shipment= $0.5 - 10$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), and when this reforming raw material is town gas, Are referred to as last shipment= $2 - 30$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), and when this reforming raw material is LPG, It is referred to as last shipment= $1 - 20$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), when this reforming raw material is gasoline, it is referred to as last shipment= $0.5 - 15$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), and when this reforming raw material is kerosene, an autothermal reforming method by which being referred to as last shipment= $0.5 - 10$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) is also provided.

[0010]In an autothermal reforming device provided with a catalyst bed for obtaining oxidation reaction and reformed gas which carries out a steam reforming reaction and contains hydrogen for a reforming raw material, oxygen containing gas, and a steam by this invention, When a cross-section area and length of a catalyst bed to which a reforming raw material is gasoline and this reforming raw material, oxygen containing gas, and a steam are supplied are set to  $S$  ( $\text{cm}^2$ ) and  $L$  (cm), respectively, An autothermal reforming device being last shipment= $0.5-15$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) is provided.

[0011]In an autothermal reforming device provided with a catalyst bed for obtaining oxidation reaction and reformed gas which carries out a steam reforming reaction and contains hydrogen for a reforming raw material, oxygen containing gas, and a steam by this invention, When a cross-section area and length of a catalyst bed to which a reforming raw material is kerosene and this reforming raw material, oxygen containing gas, and a steam are supplied are set to  $S$  ( $\text{cm}^2$ ) and  $L$  (cm), respectively, An autothermal reforming device being last shipment= $0.5-10$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) is also provided.

[0012]In an autothermal reforming device furthermore provided with a catalyst bed for obtaining oxidation reaction and reformed gas which carries out a steam reforming reaction and contains hydrogen for a reforming raw material, oxygen containing gas, and a steam by this invention, It has in parallel two or more coils provided with a catalyst bed, respectively, and an autothermal reforming device provided with a gas cutoff means which can intercept supply of a reforming raw material to each coil, oxygen containing gas, and a steam is provided.

[0013]In an autothermal reforming device provided with a catalyst bed for obtaining oxidation reaction and reformed gas which carries out a steam reforming reaction and contains hydrogen for a reforming raw material, oxygen containing gas, and a steam by this invention, It has a honeycomb type catalyst and an autothermal reforming device provided with a gas cutoff means which can intercept supply of a reforming raw material to each channel of this honeycomb type catalyst, oxygen containing gas, and a steam is also provided.

[0014]  
[Embodiment of the Invention]As a reforming raw material, including the compound which has carbon and hydrogen in a molecule, if the oxidation reaction by oxygen containing gas and the steam reforming reaction by a steam can be caused, it can be used. For example, hydrocarbon, alcohols, and ether can be used and methanol, ethanol, wood ether, town gas, LPG (liquefied petroleum gas), gasoline, kerosene, etc. can be mentioned as a desirable example which can be cheaply obtained to industrial use or a noncommercial use.

[0015]Since sulfur in a reforming raw material has the operation which makes a reforming catalyst inactivate, it is desirable that it is low concentration if possible, and it makes it more desirable below 20 mass ppm below 50 mass ppm preferably. For this reason, if required, a raw material can be desulfurized beforehand. It can be used if it is a raw material of the sulfur concentration of the grade which restriction in particular does not have in the sulfur concentration in the raw material with which a desulfurization process is presented, and can be converted into the above-mentioned sulfur concentration in a desulfurization process.

[0016]Although there is no restriction in particular also in the method of desulfurization, the method of making a zinc oxide etc. absorbing hydrogen sulfide which generated by performing suitable catalyst and hydrogen's existence sewage matter-ized desulfurization can be raised as an example. In this case, the catalyst which uses nickel molybdenum, cobalt molybdenum, etc. as an ingredient as an example of the catalyst which can be used can be mentioned. On the other hand, if it is bottom necessity of existence of a suitable sorbing agent, the method of making the bottom sulfur content of coexistence of hydrogen sorbed is also employable. In this case, the sorbing agent etc. which use as the main ingredients the sorbing agent or nickel zinc which uses as the main ingredients copper-zinc as shown in the patent No. 2654515 gazette, the patent No. 2688749 gazette, etc. as a sorbing agent which can be used can be illustrated.

[0017]There is no restriction in particular also in the practice of a desulfurization process, it may carry out

according to the desulfurization process installed just before the autothermal reforming device concerning this invention, and the raw material which processed in the independent desulfurization process may be used.

[0018]Oxygen, air, and oxygen enriched air can be mentioned as oxygen containing gas. These may contain other gas, such as a steam, carbon dioxide, carbon monoxide, argon, and nitrogen.

[0019]although the method of supplying oxygen containing gas to a catalyst bed does not have restriction in particular -- a reaction vessel -- a reforming raw material -- simultaneously, it may introduce -- it may carry out and oxygen containing gas and a reforming raw material may be supplied from the separate position of a reaction vessel, or oxygen containing gas may be boiled several times, may be divided, and a part may be introduced every.

[0020]the ratio (oxygen/carbon ratio.) of the number of oxygen molecule mols supplied to the catalyst bed to the number of carbon atom mols contained in the reforming raw material in which the amount of supply of oxygen containing gas is supplied to a catalyst bed as  $O_2/C$  -- desirable -- 0.05-1 -- more -- desirable -- 0.1 to 0.75 -- it is 0.2-0.6 still more preferably. When oxygen/carbon ratio is smaller than a mentioned range, since there is little generation of heat, it is disadvantageous at the point of a lot of heat supplies being needed from the outside, and approaching with SR the situation which does not change substantially. It is disadvantageous at the point that are hard to maintain heat balance on the other hand since generation of heat becomes large when oxygen/carbon ratio is larger than a mentioned range, and hydrogen and carbon monoxide burn by oxygen, it is consumed, and a denaturation gas yield decreases.

[0021]the ratio (steam/carbon ratio.) of the number of water molecule mols supplied to the catalyst bed to the number of carbon atom mols contained in the reforming raw material in which the quantity of the steam introduced into a catalyst bed is supplied to a catalyst bed being specified as  $S/C$  -- this value -- desirable -- 0.3-10 -- more -- desirable -- 0.5-5 -- it is referred to as 1-3 still more preferably. When this value is smaller than a mentioned range, the tendency for Cork to deposit easily is on a catalyst, It is disadvantageous at the point that there is a tendency for the rate of hydrogen content obtained to fall, and when large on the other hand, although a reforming reaction progresses, it is disadvantageous at the point that there is a possibility of causing hypertrophy of steam generating equipment and steam recovery equipment.

[0022]although there is no restriction in particular, it may carry out, and it may resemble a reaction vessel several times, and the method of supplying steam to a catalyst bed may be divided into it from a reforming raw material, simultaneously the separate position of a reaction vessel which may be introduced, and may be introduced every in part.

[0023]The space velocity of the gas containing the reforming raw material, the oxygen containing gas, and the steam which are supplied to a catalyst bed, desirable -- GHSV (15 \*\*, 1-atmosphere (0.101MPa) conversion) -- the range of  $500-1,000,000h^{-1}$  -- more -- desirable -- the range of  $1,000-800,000h^{-1}$  -- in the range of  $1,500-500,000h^{-1}$ , it is set up suitably still more preferably.

[0024]It can be used if it has what can be used as an object for autothermal reforming, i.e., oxidation activity and steam-reforming activity, as a catalyst used for a catalyst bed. For example, JP,2000-84410,A, JP,2001-80907,A, "2000 Annual Progress Reports (Office of Transportation Technologies)", It is known that the precious metals, such as nickel and platinum, rhodium, and a ruthenium, etc. have these activity so that it may be indicated in a U.S. Pat. No. 5,929,286 item gazette etc. As catalyst shape, a pellet type, honeycomb shape, and other conventionally publicly known shape are employable suitably.

[0025]As for the temperature of a catalyst bed, it is preferred that it is within the limits of 200-1000 \*\*, it is more preferred that it is in within the limits which is 300-900 \*\*, and it is still more preferred that it is in within the limits which is 500-800 \*\*.

[0026]although the pressure in particular of an autothermal reforming reaction is not limited -- desirable -- atmospheric pressure - 20MPa -- more -- desirable -- atmospheric pressure - it carries out in the range of atmospheric pressure - 1MPa still more preferably 5 MPa.

[0027]By changing the ratio of the cross-section area  $S$  of a catalyst bed to length  $L$  to which a reforming raw material, oxygen containing gas, and a steam are supplied by the description of a reforming raw material, etc. in this invention, and making generation of heat by the combustion reaction of a reforming raw material, and the endothermic by a reforming reaction balance, Temperature distribution in a catalyst bed can be made loose.

[0028]For example, when the cross-section area and length of the catalyst bed to which a reforming raw material, oxygen containing gas, and a steam are supplied are set to  $S$  ( $cm^2$ ) and  $L$  (cm), respectively and the atomic ratio of carbon of this reforming raw material and hydrogen is made into  $C/H$ ,  $C/H$  exceeds 0.25 and to the case of 0.40 or less last shipment= $2-30$  ( $cm^{-1}$ ),  $C/H$  exceeds 0.40 and to the case of 0.42 or less last shipment= $1-20$  ( $cm^{-1}$ ),  $C/H$  can exceed 0.42, last shipment= $0.5-15$  ( $cm^{-1}$ ) and  $C/H$  can exceed 0.47 to the case

of 0.47 or less, and it can be referred to as last shipment= $0.5 - 10 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$  at the case of 0.58 or less.

[0029]This can use last shipment properly according to it paying attention to reaction velocity, especially the rate of combustion differing from refining speed by C/H of a reforming raw material, and can make temperature distribution in a catalyst bed loose by this. C/H is measured by ASTM D5291-96.

[0030]When [ at least / a kind of ] this reforming raw material is chosen according to the kind of fuel from methanol, ethanol, and wood ether for example, Are referred to as last shipment= $0.5 - 10 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ , and when this reforming raw material is town gas, Are referred to as last shipment= $2 - 30 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ , and when this reforming raw material is LPG, It is referred to as last shipment= $1 - 20 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ , when this reforming raw material is gasoline, it is referred to as last shipment= $0.5 - 15 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ , and it can be referred to as last shipment= $0.5 - 10 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$  when this reforming raw material is kerosene. This can use last shipment properly according to it paying attention to reaction velocity, especially the rate of combustion differing from refining speed according to the kind of fuel, and can make temperature distribution in a catalyst bed loose by this.

[0031]moreover -- in an autothermal reforming device in case a reforming raw material is gasoline -- last shipment -- desirable --  $0.5-15 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$  -- it is more preferably referred to as  $0.5-10 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ . moreover -- in an autothermal reforming device in case a reforming raw material is kerosene -- last shipment -- desirable --  $0.5-10 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$  -- it is more preferably referred to as  $0.5-8 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ . When each reforming raw material is used by considering it as each range, the rise in heat of a catalyst bed entrance and the temperature fall of an exit can be controlled, and temperature distribution of a catalyst bed can be made loose.

[0032]In autothermal reforming, a raw material serves as a combustion reaction and a competing reaction of a steam reforming reaction. The ratio of these two reaction velocity can be changed with gas linear velocity, can make the speed of the combustion reaction which is generation of heat, and the steam reforming reaction which is endothermics able to balance, and can make temperature distribution of the whole catalyst bed quiet. Space-velocity GHSV of the gas containing the reforming raw material, the oxygen containing gas, and the steam which are supplied to a catalyst bed (15 \*\*) 1-atmosphere (0.101MPa) conversion preferably The range of  $500-1,000,000\text{h}^{-1}$ , Preferably [ it is more desirable and ] in [ the range of  $1,000-800,000\text{h}^{-1}$ , and a pan ] the range of  $1,500-500,000\text{h}^{-1}$ , length [ of a catalyst bed ] L (cm), and a ratio with the cross-section area S ( $\text{cm}^2$ ) -- balance of the two above-mentioned reactions can be made desirable by having embraced the description of fuel, and a kind in last shipment ( $\text{cm}^{-1}$ ).

[0033]The cross-section area S of a catalyst bed in the case of having the cylindrical catalyst bed 12 in the reaction vessel 11 of an autothermal reforming device and length L are shown in drawing 1. Catalyst bed shape is not restricted cylindrical. A section or length is against a gas flow direction. Drawing 1 shows the case where a reforming raw material, oxygen containing gas, and a steam are supplied to the whole catalyst bed. Although mentioned later, these gases may not be supplied to a part of catalyst bed, and the cross-section area S in that case means the cross-section area of only the portion to which gas is supplied.

[0034]One gestalt of the autothermal reforming device of this invention is shown in drawing 2. This reformer has two or more coils 21, and these are connected in parallel to the flow of a raw material, oxygen containing gas, and a steam. The coil 21 is provided with an unillustrated catalyst bed, respectively. The stop valve 23 is formed in the channel which supplies a raw material, oxygen containing gas, and a steam to each coil as a gas cutoff means. It is necessary to not necessarily provide a channel cutoff means in no channels.

[0035]Here, the case where the catalyst bed of each coil is the same size is considered, and S' and the length of each catalyst bed are set [ the number of a coil ] to L for N and the cross-section area of each catalyst bed. In accordance with the kind and description of a reforming raw material, by changing opening and closing of the stop valve 23, gas, such as a reforming raw material, can be supplied to a coil, or the supply can be suspended to it, and the number (n) of the coil to be used can be changed into it. Therefore, the cross-section area of the catalyst bed to which a reforming raw material, oxygen containing gas, and a steam are supplied can be set to  $S=S' \times n$ , and can change last shipment.

[0036]Other gestalten of an autothermal reforming device are shown in drawing 3. A catalyst bed has the honeycomb type catalyst 32. A honeycomb type catalyst is the gestalt in which the channels (drawing 3 shows the section as a rectangle) which became independent, respectively gathered in parallel to the gas stream. Independence means here that there is no circulation of the gas between channels into each channel. The working slit 33 is a gas cutoff means which can intercept supply of the reforming raw material to each channel, oxygen containing gas, and a steam, and is arranged at the position which can take up the entrance end face of a catalyst bed. By moving a working slit to a cross sectioned direction, the entrance of each channel of a honeycomb type catalyst can be opened and closed, gas can be supplied to each channel by this, or the supply

can be suspended, and the number of the channel used can be changed. Therefore, the cross-section area of the catalyst bed to which a reforming raw material, oxygen containing gas, and a steam are supplied can be changed like the case of drawing 2, and last shipment can be changed.

[0037]Although the working slit of the gestalt by which one board can move to the cross sectioned direction of a catalyst bed in drawing 3 is shown, A band-like board can be arranged in the end of two or more honeycomb type catalysts, gas can be passed by making the angle of the board to the flow of gas parallel, and it can also be considered as the cutoff means of the flap type which intercepts gas by supposing that it is vertical.

[0038]As shown in drawing 2 or drawing 3, according to the kind and description of a raw material, last shipment can be adjusted by changing use/non-use of a part of catalyst bed. Even if the description of a raw material does not change, when long term use of the catalyst is carried out, and the activity changes, it may change the temperature distribution of a catalyst bed. Also in this case, by changing last shipment, the temperature distribution of a catalyst bed can be adjusted in the desirable direction.

[0039]The autothermal reforming method and device of this invention can be used in various fields for manufacturing hydrogen containing gas, for example, can be applied to fuel refining for fuel cells.

[0040]  
[Example][Example]A cylindrical shape coil 4 cm in inside diameter (diameter) was filled up with 120 ml of spheroidal catalysts with a mean particle diameter  $[\phi]$  of 1 mm. The length of 12.5cm<sup>2</sup> and a catalyst bed of the cross-section area of the catalyst bed at that time was 9.6 cm and last shipment=0.76 (cm<sup>-1</sup>). Thermal insulation was fully provided around this coil, and it was kept warm to it.

[0041]Next, it mixed to the steam and air which were made to evaporate separately after supplying the 720 ml/h vaporizer by having used as the fluid the kerosene which desulfurized sulfur content below into 1 mass ppm and making it evaporate at 300 \*\*, and the coil was supplied after preheating at 400 \*\*. It was made for the atomic ratio of oxygen in the air and carbon in kerosene to be set to O<sub>2</sub>/C=0.4 as for air supply. It was made for the amount of supply of a steam to be set to S/C=2. C/H of raw material kerosene was 0.52. GHSV was about 16,000h<sup>-1</sup> in 15 \*\* and 1-atmosphere (0.101MPa) conversion as a space velocity to the mixed gas of kerosene, a steam, and air.

[0042]The catalyst bed temperature distribution at this time is shown in drawing 4. The maximum temperature was 720 \*\* in about 4-cm portion from the entrance. The minimum temperature was 660 \*\* in the outlet part.

[0043]The manufactured reformed gas was the following presentation (dry basis).

H<sub>2</sub> ; 39.9 volume %CO ; 2; 8.3 volume %CO14.1 volume %CH<sub>4</sub>; A part for 0.9 volume % undecomposed kerosene; less than 1 volume ppm [Comparative example] A cylindrical shape coil 2 cm in inside diameter (diameter) was

filled up with 120 ml of spheroidal catalysts with a mean particle diameter  $[\phi]$  of 1 mm. The length of 3.1cm<sup>2</sup> and a catalyst bed of the cross-section area of the catalyst bed at that time was 39.0 cm and last shipment=12.2 (cm<sup>-1</sup>). Thermal insulation was fully provided around this coil, and it was kept warm to it.

[0044]Next, it mixed to the steam and air which were made to evaporate separately after supplying the 720 ml/h vaporizer by having used kerosene as the fluid and making it evaporate at 300 \*\*, and the coil was supplied after preheating at 400 \*\*. It was made for the atomic ratio of oxygen in the air and carbon in kerosene to be set to O<sub>2</sub>/C=0.4 as for air supply. It was made for the amount of supply of a steam to be set to S/C=2. C/H of raw

material kerosene was 0.52. GHSV was about 16,000h<sup>-1</sup> in 15 \*\* and 1-atmosphere (0.101MPa) conversion as a space velocity to the mixed gas of kerosene, a steam, and air.

[0045]1050 \*\* and the minimum temperature were 390 \*\* in the outlet part in the portion into which, as for the temperature distribution of the catalyst bed, the maximum temperature went about 3 cm from the entrance.

[0046]The manufactured reformed gas was the following presentation (dry basis).

H<sub>2</sub> ; 34.7 volume %CO ; 2; 4.5 volume %CO15.7 volume %CH<sub>4</sub>; A part for 4.1 volume % undecomposed kerosene; the catalyst bed temperature distribution at the time of 3100 volume ppm \*\* is shown in drawing 4.

[0047]  
[Effect of the Invention]By this invention, oxidation reaction and a reforming reaction are made to balance, generating of the catalyst bed hot spot near the reactor entrance is suppressed, and temperature which an exit applies from the entrance of a reactor can be made comparatively uniform. thereby -- control of catalyst de-activation, control of a raw material slip, and control of by-product discharge -- more -- hydrogen -- the autothermal reforming method and device whose generation of rich gas, improvement in reforming efficiency, and reactor composition by cheap construction material are attained were provided.

[Translation done.]

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web\\_cgi\\_ejie?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go.jp%2...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go.jp%2...) 2010/04/23



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-306305

(P2003-306305A)

(43) 公開日 平成15年10月28日(2003.10.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーム(参考)
C 0 1 B 3/38		C 0 1 B 3/38	4 G 1 4 0
	3/32		A 5 H 0 2 7
H 0 1 M 8/06		H 0 1 M 8/06	G

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-106622(P2002-106622)

(22) 出願日 平成14年4月9日(2002.4.9)

(71) 出願人 000004444

新日本石油株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72) 発明者 安斉 誠

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三  
菱株式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

Fターム(参考) 4G140 EA01 EA02 EA03 EA06 EA07

EB03 EB16 EC08

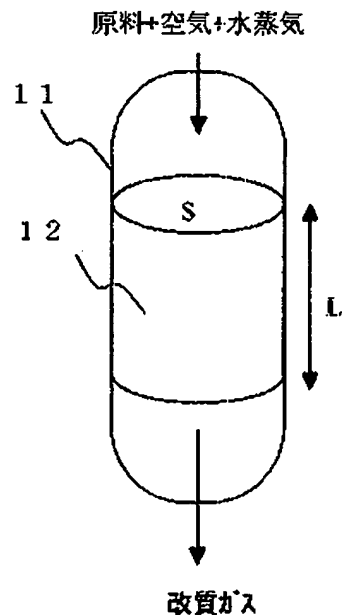
5H027 A002 BA01

(54) 【発明の名称】 オートサーマルリフォーミング方法および装置

(57) 【要約】

【課題】 オートサーマルリフォーミング(ATR)において、触媒層入り口側の温度上昇と、出口側における温度低下とを抑制し、触媒層内の温度分布を緩やかにする。

【解決手段】 水素を含有する改質ガスを製造するATR方法において、改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気が供給される触媒層の断面積および長さをそれぞれS (cm<sup>2</sup>) およびL (cm) としたとき、該改質原料の炭素と水素の原子比C/Hが0.25を超え0.40以下の場合L/S=2~30 (cm<sup>-1</sup>)、0.40を超え0.42以下の場合L/S=1~20 (cm<sup>-1</sup>)、0.42を超え0.47以下の場合L/S=0.5~15 (cm<sup>-1</sup>)、0.47を超え0.58以下の場合L/S=0.5~10 (cm<sup>-1</sup>)とする。L/Sが最適化されたATR装置、L/Sが可変のATR装置。



(2)

特開2003-306305

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気を触媒層で酸化反応および水蒸気改質反応させて水素を含有する改質ガスを製造するオートサーマルリフォーミング方法において、改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気が供給される触媒層の断面積および長さをそれぞれS (cm<sup>2</sup>) およびL (cm) とし、該改質原料の炭素と水素の原子比をC/Hとしたとき、C/Hが0.25を超え0.40以下の場合にL/S=2~30 (cm<sup>-1</sup>)、C/Hが0.40を超え0.42以下の場合にL/S=1~20 (cm<sup>-1</sup>)、C/Hが0.42を超え0.47以下の場合にL/S=0.5~15 (cm<sup>-1</sup>)、C/Hが0.47を超え0.58以下の場合にL/S=0.5~10 (cm<sup>-1</sup>) とすることを特徴とするオートサーマルリフォーミング方法。

【請求項2】 改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気を触媒層で酸化反応および水蒸気改質反応させて水素を含有する改質ガスを製造するオートサーマルリフォーミング方法において、改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気が供給される触媒層の断面積および長さをそれぞれS (cm<sup>2</sup>) およびL (cm) としたとき、該改質原料がメタノール、エタノールおよびジメチルエーテルから選ばれる少なくとも一種の場合に、L/S=0.5~10 (cm<sup>-1</sup>) とし、該改質原料が都市ガスの場合に、L/S=2~30 (cm<sup>-1</sup>) とし、該改質原料がLPGの場合に、L/S=1~20 (cm<sup>-1</sup>) とし、該改質原料がガソリンの場合に、L/S=0.5~15 (cm<sup>-1</sup>) とし、該改質原料が灯油の場合に、L/S=0.5~10 (cm<sup>-1</sup>) とすることを特徴とするオートサーマルリフォーミング方法。

【請求項3】 改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気を酸化反応および水蒸気改質反応させて水素を含有する改質ガスを得るための触媒層を備えるオートサーマルリフォーミング装置において、改質原料がガソリンであって、該改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気が供給される触媒層の断面積および長さをそれぞれS (cm<sup>2</sup>) およびL (cm) としたとき、L/S=0.5~15 (cm<sup>-1</sup>) であることを特徴とするオートサーマルリフォーミング装置。

【請求項4】 改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気を酸化反応および水蒸気改質反応させて水素を含有する改質ガスを得るための触媒層を備えるオートサーマルリフォーミング装置において、改質原料が灯油であって、該改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気が供給される触媒層の断面積および長さをそれぞれS (cm<sup>2</sup>) およびL (cm) としたとき、L/S=0.5~10 (cm<sup>-1</sup>) であることを特徴とするオートサーマルリフォーミング装置。

【請求項5】 改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気を酸化反応および水蒸気改質反応させて水素を含有する改

2

質ガスを得るための触媒層を備えるオートサーマルリフォーミング装置において、それぞれ触媒層を備える複数の反応管を並列に有し、それぞれの反応管への改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気の供給を遮断可能なガス遮断手段を備えることを特徴とするオートサーマルリフォーミング装置。

【請求項6】 改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気を酸化反応および水蒸気改質反応させて水素を含有する改質ガスを得るための触媒層を備えるオートサーマルリフォーミング装置において、ハニカム型触媒を有し、該ハニカム型触媒のそれぞれの流路への改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気の供給を遮断可能なガス遮断手段を備えることを特徴とするオートサーマルリフォーミング装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、炭化水素類をオートサーマルリフォーミング反応によって一酸化炭素および水素を含む混合ガスに変換するオートサーマルリフォーミング改質器に関する。

【0002】

【従来の技術】 炭化水素などの改質原料を改質して合成ガスや水素に転換する技術としてはスチームリフォーミング(SR)、オートサーマルリフォーミング(ATR)、部分酸化(POX)など多彩な方法が開発されている。

【0003】 このうち、SRは既に多くの技術が実用化されているが、比較的大きな吸熱を伴う反応であるため、熱交換器など熱の供給システムの負荷が大きく、起動に時間がかかる等の点で劣る。

【0004】 一方、POXはSRと逆に、起動時間は非常に短い、酸化に伴う発熱が大きいためその制御が難しく、また、すすの発生抑制などの課題を有している。

【0005】 これらに対し、ATRは、炭化水素などの改質原料と、空気等の酸素含有ガスと、水蒸気とを触媒層を備えた改質器に供給し、原料の一部を酸化しながら、この時発生する熱でSRを進行させることで反応熱のバランスを取る技術であり、比較的立ち上げ時間も短く制御も容易であるため、特に、近年燃料電池用の水素製造方法として注目されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 酸化反応は改質反応に比べ反応速度が速い。このため、ATRにおいて、改質器の入口付近など、酸素含有ガスが触媒層に供給される部分の付近が高温になり、いわゆるホットスポットが発生する。この高温によって、触媒の劣化が速くなったり、高温に耐えるために反応管に高価な材料を用いる必要が生じたりする。一方、触媒層の改質器出口側においては、酸化反応は実質的に終了しており、SR反応が支配的となるため、温度が低下し、原料が未反応のまま排

(3)

特開2003-306305

3

出される原料スリップが発生したり、副生成物が排出したり、化学平衡上水素濃度の比較的低い（比較的高い）改質ガスが生成したりする。

【0007】本発明の目的は、ATRにおいて、触媒層の酸素含有ガス供給側における温度上昇と、出口側における温度低下とを抑制し、触媒層内の温度分布を緩やかなものとするところである。これにより、触媒劣化を抑え、原料スリップの発生や、副生成物の排出を抑え、反応管に比較的安全な材料を用いることを可能とするとともに、水素濃度が高い改質ガスを得ることを可能とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明により、改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気を触媒層で酸化反応および水蒸気改質反応させて水素を含有する改質ガスを製造するオートサーマルリフォーミング方法において、改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気が供給される触媒層の断面積および長さをそれぞれ $S\text{ (cm}^2\text{)}$ および $L\text{ (cm)}$ とし、該改質原料の炭素と水素の原子比を $C/H$ としたとき、 $C/H$ が0.25を超え0.40以下の場合に $L/S=2\sim30\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 、 $C/H$ が0.40を超え0.42以下の場合に $L/S=1\sim20\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 、 $C/H$ が0.42を超え0.47以下の場合に $L/S=0.5\sim15\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 、 $C/H$ が0.47を超え0.58以下の場合に $L/S=0.5\sim10\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ とすることを特徴とするオートサーマルリフォーミング方法が提供される。

【0009】本発明により、改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気を触媒層で酸化反応および水蒸気改質反応させて水素を含有する改質ガスを製造するオートサーマルリフォーミング方法において、改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気が供給される触媒層の断面積および長さをそれぞれ $S\text{ (cm}^2\text{)}$ および $L\text{ (cm)}$ としたとき、該改質原料がメタノール、エタノールおよびジメチルエーテルから選ばれる少なくとも一種の場合に、 $L/S=0.5\sim10\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ とし、該改質原料が都市ガスの場合に、 $L/S=2\sim30\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ とし、該改質原料がLPGの場合に、 $L/S=1\sim20\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ とし、該改質原料がガソリンの場合に、 $L/S=0.5\sim15\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ とし、該改質原料が灯油の場合に、 $L/S=0.5\sim10\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ とすることを特徴とするオートサーマルリフォーミング方法も提供される。

【0010】また本発明により、改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気を酸化反応および水蒸気改質反応させて水素を含有する改質ガスを得るための触媒層を備えるオートサーマルリフォーミング装置において、改質原料がガソリンであって、該改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気が供給される触媒層の断面積および長さをそれぞれ $S\text{ (cm}^2\text{)}$ および $L\text{ (cm)}$ としたとき、 $L/S=0.5\sim15\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ であることを特徴とするオート

4

サーマルリフォーミング装置が提供される。

【0011】本発明により、改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気を酸化反応および水蒸気改質反応させて水素を含有する改質ガスを得るための触媒層を備えるオートサーマルリフォーミング装置において、改質原料が灯油であって、該改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気が供給される触媒層の断面積および長さをそれぞれ $S\text{ (cm}^2\text{)}$ および $L\text{ (cm)}$ としたとき、 $L/S=0.5\sim10\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ であることを特徴とするオートサーマルリフォーミング装置も提供される。

【0012】さらに本発明により、改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気を酸化反応および水蒸気改質反応させて水素を含有する改質ガスを得るための触媒層を備えるオートサーマルリフォーミング装置において、それぞれ触媒層を備える複数の反応管を並列に有し、それぞれの反応管への改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気の供給を遮断可能なガス遮断手段を備えることを特徴とするオートサーマルリフォーミング装置が提供される。

【0013】本発明により、改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気を酸化反応および水蒸気改質反応させて水素を含有する改質ガスを得るための触媒層を備えるオートサーマルリフォーミング装置において、ハニカム型触媒を有し、該ハニカム型触媒のそれぞれの流路への改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気の供給を遮断可能なガス遮断手段を備えることを特徴とするオートサーマルリフォーミング装置も提供される。

【0014】

【発明の実施の形態】改質原料としては、分子中に炭素と水素を有する化合物を含み、酸素含有ガスによる酸化反応と水蒸気による水蒸気改質反応を起こしうるものであれば使用できる。例えば炭化水素類、アルコール類、エーテル類を使用することができ、工業用あるいは民生用に安価に入手できる好ましい例として、メタノール、エタノール、ジメチルエーテル、都市ガス、LPG（液化石油ガス）、ガソリン、灯油などを挙げることができる。

【0015】改質原料中の硫黄は改質触媒を不活性化させる作用があるためなるべく低濃度であることが望ましく、好ましくは50質量ppm以下、より好ましくは20質量ppm以下とする。このため、必要であれば前もって原料を脱硫することができる。脱硫工程に供する原料中の硫黄濃度には特に制限はなく脱硫工程において上記硫黄濃度に転換できる程度の硫黄濃度の原料であれば使用することができる。

【0016】脱硫の方法にも特に制限はないが、適当な触媒と水素の存在下水素化脱硫を行い生成した硫化水素を酸化亜鉛などに吸収させる方法を例としてあげることができる。この場合用いることができる触媒の例としてはニッケル-モリブデン、コバルト-モリブデンなどを成分とする触媒を挙げることができる。一方、適当な吸

(4)

特開2003-306305

5

6

着剤の存在下必要であれば水素の共存下硫黄分を収着させる方法も採用できる。この場合用いることができる収着剤としては特許第2654515号公報、特許第2688749号公報などに示されたような銅-亜鉛を主成分とする収着剤あるいはニッケル-亜鉛を主成分とする収着剤などを例示できる。

【0017】脱硫工程の実施方法にも特に制限はなく、本発明に係るオートサーマルフォーミング装置の直前に設置した脱硫プロセスにより実施しても良いし、独立の脱硫プロセスにおいて処理を行った原料を使用しても良い。

【0018】酸素含有ガスとしては、酸素、空気、酸素富化空気を挙げることができる。これらは、水蒸気、二酸化炭素、一酸化炭素、アルゴン、窒素など他のガスを含んでいても良い。

【0019】酸素含有ガスを触媒層に供給する方法は特に制限はないが、反応容器に改質原料と同時に導入しても良いし、酸素含有ガスと改質原料とを反応容器の別々の位置から供給しても良く、あるいは酸素含有ガスを何回かに分けて一部ずつ導入しても良い。

【0020】酸素含有ガスの供給量は、触媒層に供給される改質原料に含まれる炭素原子モル数に対する触媒層に供給される酸素分子モル数の比（酸素／カーボン比、 $O_2/C$ ）として好ましくは0.05～1、より好ましくは0.1～0.75、さらに好ましくは0.2～0.6である。酸素／カーボン比が上記範囲より小さい場合発熱が少ないため外部から多量の熱供給が必要となり、SRと実質的に変わらない状況に近づくという点で不利である。一方、酸素／カーボン比が上記範囲より大きい場合には発熱が大きくなるため熱バランスが取り難く、酸素により水素や一酸化炭素が燃焼して消費され変性ガス得率が減少するという点で不利である。

【0021】触媒層に導入する水蒸気の量は、触媒層に供給される改質原料に含まれる炭素原子モル数に対する触媒層に供給される水分子モル数の比（スチーム／カーボン比、 $S/C$ ）として規定され、この値は好ましくは0.3～10、より好ましくは0.5～5、さらに好ましくは1～3とする。この値が上記範囲より小さい場合には触媒上にコークが析出しやすくなる傾向があり、また得られる水素分率が低下する傾向があるという点で不利であり、一方大きい場合には改質反応は進むがスチーム発生設備、スチーム回収設備の肥大化を招く恐れがあるという点で不利である。

【0022】スチームを触媒層に供給する方法は特に制限はないが、反応容器に改質原料と同時に導入しても良いし、反応容器の別々の位置からあるいは何回かに分けて一部ずつ導入しても良い。

【0023】触媒層に供給される改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気を含むガスの空間速度は、好ましくはGHSV（15℃、1気圧（0.101MPa）換算）が

500～1,000,000 $h^{-1}$ の範囲、より好ましくは1,000～800,000 $h^{-1}$ の範囲、さらに好ましくは1,500～500,000 $h^{-1}$ の範囲において、適宜設定される。

【0024】触媒層に用いる触媒としては、オートサーマルフォーミング用として使用できるもの、すなわち酸化活性と水蒸気改質活性とを備えるものであれば使用できる。例えば、特開2000-84410号公報、特開2001-80907号公報、「2000 Annual Progress Reports (Office of Transportation Technologies)」、米国特許5,929,286号公報などに記載されるようにニッケルおよび白金、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属等がこれら活性を持つことが知られている。触媒形状としては、ペレット状、ハニカム状、その他従来公知の形状を適宜採用することができる。

【0025】触媒層の温度は、200～1000℃の範囲内にあることが好ましく、300～900℃の範囲内にあることがより好ましく、500～800℃の範囲内にあることがさらに好ましい。

【0026】オートサーマルフォーミング反応の圧力は、特に限定されないが、好ましくは大気圧～20MPa、より好ましくは大気圧～5MPa、さらに好ましくは大気圧～1MPaの範囲で実施される。

【0027】本発明においては、改質原料の性状等によって、改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気が供給される触媒層の断面積Sと長さLの比を変え、改質原料の燃焼反応による発熱と改質反応による吸熱をバランスさせることにより、触媒層内の温度分布を緩やかなものにするることができる。

【0028】例えば、改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気が供給される触媒層の断面積および長さをそれぞれS（ $cm^2$ ）およびL（cm）とし、該改質原料の炭素と水素の原子比をC/Hとしたとき、C/Hが0.25を超え0.40以下の場合に $L/S=2\sim30$ （ $cm^{-1}$ ）、C/Hが0.40を超え0.42以下の場合に $L/S=1\sim20$ （ $cm^{-1}$ ）、C/Hが0.42を超え0.47以下の場合に $L/S=0.5\sim15$ （ $cm^{-1}$ ）、C/Hが0.47を超え0.58以下の場合に $L/S=0.5\sim10$ （ $cm^{-1}$ ）とすることができる。

【0029】これは、改質原料のC/Hによって反応速度、特に燃焼速度と改質速度が異なることに注目し、それに応じてL/Sを使い分けるものであり、これによって触媒層内の温度分布を緩やかなものとすることができる。C/HはASTM D5291-96により測定される。

【0030】また、例えば、燃料の種類別に、該改質原料がメタノール、エタノールおよびジメチルエーテルから選ばれる少なくとも一種の場合に、 $L/S=0.5\sim$

(5)

特開2003-306305

7

10 (cm<sup>3</sup>)とし、該改質原料が都市ガスの場合に、 $L/S = 2 \sim 30$  (cm<sup>3</sup>)とし、該改質原料がLPGの場合に、 $L/S = 1 \sim 20$  (cm<sup>3</sup>)とし、該改質原料がガソリンの場合に、 $L/S = 0.5 \sim 15$  (cm<sup>3</sup>)とし、該改質原料が灯油の場合に、 $L/S = 0.5 \sim 10$  (cm<sup>3</sup>)とすることができる。これは、燃料の種類によって反応速度、特に燃焼速度と改質速度が異なることに注目し、それに応じて $L/S$ を使い分けるものであり、これによって触媒層内の温度分布を緩やかなものとする事ができる。

【0031】また、改質原料がガソリンの場合のオートサーマルリフォーミング装置において、 $L/S$ は好ましくは0.5～15 (cm<sup>3</sup>)、より好ましくは0.5～10 (cm<sup>3</sup>)とする。また、改質原料が灯油の場合のオートサーマルリフォーミング装置において、 $L/S$ は好ましくは0.5～10 (cm<sup>3</sup>)、より好ましくは0.5～8 (cm<sup>3</sup>)とする。それぞれの範囲とすることによって、それぞれの改質原料を用いた場合に、触媒層入り口の温度上昇、出口の温度低下を抑制し、触媒層の温度分布を緩やかなものとする事ができる。

【0032】オートサーマルリフォーミングでは、原料は燃焼反応と水蒸気改質反応の競争反応となる。これら2つの反応速度の比は、ガス線速度によって変化させることができ、発熱である燃焼反応と吸熱である水蒸気改質反応の速度をバランスさせ、触媒層全体の温度分布を緩やかなものにする事ができる。触媒層に供給される改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気を含むガスの空間速度GHSV (15℃、1気圧 (0.101MPa) 換算) が好ましくは500～1,000,000 h<sup>-1</sup>の範囲、より好ましくは1,000～800,000 h<sup>-1</sup>の範囲、さらに好ましくは1,500～500,000 h<sup>-1</sup>の範囲において、触媒層の長さL (cm) と断面積S (cm<sup>2</sup>) との比 $L/S$  (cm<sup>3</sup>) を燃料の性状、種類に応じたものとする事によって、上記二つの反応のバランスを望ましいものにする事ができるのである。

【0033】図1に、オートサーマルリフォーミング装置の反応容器11内に円筒状の触媒層12を有する場合の、触媒層の断面積Sと長さLを示す。触媒層形状は円筒状に限られない。断面あるいは長さとはガス流れ方向に対するものである。また、図1では触媒層の全体に改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気が供給される場合を示している。後述するが、触媒層の一部にこれらのガスが供給されない場合もあり、その場合の断面積Sはガスが供給されている部分のみの断面積を意味する。

【0034】本発明のオートサーマルリフォーミング装置の一形態を図2に示す。この改質器は、複数の反応管21を有し、これらが原料、酸素含有ガスおよび水蒸気の流れに対して並列に接続される。反応管21はそれぞれ不図示の触媒層を備える。さらに、それぞれの反応管に原料、酸素含有ガスおよび水蒸気を供給する流路に、

8

ガス遮断手段としてストップバルブ23が設けられている。なお、必ずしも全ての流路に遮断手段を設ける必要はない。

【0035】ここで、各反応管の触媒層が同じサイズの場合を考え、反応管の本数をN、各触媒層の断面積をS'、各触媒層の長さをLとする。改質原料の種類や性状にあわせ、ストップバルブ23の開閉を切り替えることにより、反応管に改質原料等のガスを供給したり、その供給を停止したりすることができ、使用する反応管の本数(n)を変える事ができる。従って、改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気が供給される触媒層の断面積は、 $S = S' \times n$  となり、 $L/S$ を変化させることができる。

【0036】図3にはオートサーマルリフォーミング装置の他の形態を示す。触媒層はハニカム型触媒32を有する。ハニカム型触媒は、それぞれ独立した流路(図3では断面を矩形として示している)がガス流に対して並列に集合した形態である。ここで独立とは、各流路内においては流路間のガスの流通がないことを意味する。可動式スリット33は、各流路への改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気の供給を遮断可能なガス遮断手段であり、触媒層の入り口端面を塞ぐことができる位置に配置される。可動式スリットを断面方向に動かすことによりハニカム型触媒の各流路の入り口を開閉することができ、これによって各流路にガスを供給したりその供給を停止したりすることができ、使用される流路の本数を変える事ができる。よって、図2の場合と同様、改質原料、酸素含有ガスおよび水蒸気が供給される触媒層の断面積を変えることができ、 $L/S$ を変化させることができる。

【0037】図3においては一枚の板が触媒層の断面方向に動くことのできる形態の可動式スリットを示してあるが、帯状の板を複数ハニカム型触媒の端部に並べ、ガスの流れに対する板の角度を平行とすることでガスを流し、垂直とすることでガスを遮断するフラップタイプの遮断手段とすることもできる。

【0038】図2あるいは図3に示したように、触媒層の一部の使用/不使用を切り替えることによって、原料の種類や性状に応じて $L/S$ を調節することができる。また原料の性状は変わらなくとも、触媒を長期間使用した場合にその活性が変化することにより、触媒層の温度分布が変わることがある。このような場合にも $L/S$ を変えることにより、触媒層の温度分布を望ましい方向に調節することができる。

【0039】本発明のオートサーマルリフォーミング方法および装置は、水素含有ガスを製造するための様々な分野で用いることができ、例えば燃料電池用の燃料改質に適用することができる。

【0040】

【実施例】 【実施例】 平均粒径1mmの球状触媒12

9

0 ml を内径 4 cm (直径) の円筒形反応管に充填した。その時の触媒層の断面積は 12.5 cm<sup>2</sup>、触媒層の長さは 9.6 cm、 $L/S = 0.76$  (cm<sup>-1</sup>) であった。本反応管の周囲に充分に断熱材を設けて保温した。

【0041】次に硫黄分を 1 質量 ppm 以下に精留した灯油を液体として 720 ml/h 気化器に供給し、300℃で気化させたのち、別途気化させた水蒸気と空気に混合し、400℃に予熱したのち反応管に供給した。空気供給量は、空気中の酸素と灯油中の炭素との原子比が  $O_2/C = 0.4$  となるようにした。また水蒸気の供給量は、 $S/C = 2$  となるようにした。なお原料灯油の  $C/H$  は 0.52 であった。また GHSV は、灯油、水蒸気および空気の混合ガスに対する空間速度として、15℃、1気圧 (0.101MPa) 換算で約 16,000 h<sup>-1</sup> であった。

【0042】このときの触媒層温度分布を図 4 に示す。最高温度は入口から約 4 cm の部分で 720℃であった。最低温度は出口部分で 660℃であった。

【0043】また製造された改質ガスは下記の組成 (ドライベース) であった。

H<sub>2</sub> : 39.9 体積%  
CO : 8.3 体積%  
CO<sub>2</sub> : 14.1 体積%  
CH<sub>4</sub> : 0.9 体積%

未分解灯油分 : 1 体積 ppm 未満

【比較例】平均粒径 1 mm φ の球状触媒 120 ml を内径 2 cm (直径) の円筒形反応管に充填した。その時の触媒層の断面積は 3.1 cm<sup>2</sup>、触媒層の長さは 39.0 cm、 $L/S = 12.2$  (cm<sup>-1</sup>) であった。本反応管の周囲に充分に断熱材を設けて保温した。

【0044】次に灯油を液体として 720 ml/h 気化器に供給し、300℃で気化させたのち、別途気化させた水蒸気と空気に混合し、400℃に予熱したのち反応管に供給した。空気供給量は、空気中の酸素と灯油中の炭素との原子比が  $O_2/C = 0.4$  となるようにした。また水蒸気の供給量は、 $S/C = 2$  となるようにした。なお原料灯油の  $C/H$  は 0.52 であった。また GHSV は、灯油、水蒸気および空気の混合ガスに対する空間

(6)

特開 2003-306305

10

速度として、15℃、1気圧 (0.101MPa) 換算で約 16,000 h<sup>-1</sup> であった。

【0045】触媒層の温度分布は、最高温度は入口から約 3 cm 入った部分で 1050℃、最低温度は出口部分で 390℃であった。

【0046】また製造された改質ガスは下記の組成 (ドライベース) であった。

H<sub>2</sub> : 34.7 体積%  
CO : 4.5 体積%  
CO<sub>2</sub> : 15.7 体積%  
CH<sub>4</sub> : 4.1 体積%

未分解灯油分 : 3100 体積 ppm

このときの触媒層温度分布を図 4 に示す。

【0047】

【発明の効果】本発明により、酸化反応と改質反応をバランスさせ、反応器入口近傍での触媒層ホットスポットの発生を抑え、反応器の入口から出口にかけての温度を比較的均一にできる。これにより、触媒劣化の抑制、原料スリップの抑制、副生成物排出の抑制、より水素リッチなガスの生成、改質効率の向上、安価な材質による反応器構成が可能となるオートサーマルリフォーミング方法および装置が提供された。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明における触媒層の断面積と長さを説明するための模式図である。

【図 2】本発明のオートサーマルリフォーミング装置の一形態を示す模式図である。

【図 3】本発明のオートサーマルリフォーミング装置の他の形態における触媒層部分を示す模式図である。

【図 4】実施例及び比較例の触媒層内温度分布を示すグラフである。

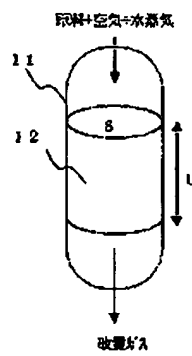
【符号の説明】

11 反応容器  
12 触媒層  
21 反応管  
23 ストップバルブ  
32 ハニカム型触媒  
33 可動式スリット

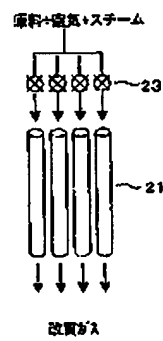
(7)

特開2003-306305

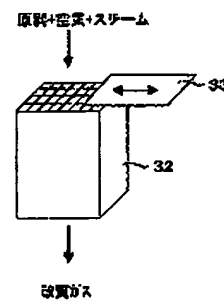
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

